

DETERMINACION DIRECTA DE CALCIO Y MAGNESIO
EN CEMENTO PORTLAND POR TITULACION
COMPLEJOMETRICA CON EDTA

Dr. Vicente Vetere*

SERIE II, Nº. 238

' * Jefe de la Sección Corrosión del LÉMIT.

INTRODUCCION

A pesar de existir en bibliografía métodos exactos para la determinación de calcio y magnesio en cementos, tal como el de las normas A.S.T.M. (1) se hace necesaria la búsqueda de nuevas técnicas de análisis, desde que la complejidad y el largo tiempo que insume la realización de tales métodos los hace poco prácticos. Por ejemplo para evaluar calcio y magnesio según A.S.T.M. es necesaria una marcha separativa previa, lo que hace que el análisis de tales sustancias distraiga dos o tres jornadas de labor del operador. En cambio las técnicas complejométricas usuales, son bastante rápidas, aunque en general no tan seguras. Para corroborar esto último es suficiente una somera descripción del método complejométrico más común (2): Se ataca la muestra con ácido clorhídrico, se separa la suma de óxidos con amoníaco y el filtrado se lleva a volumen. Sobre una alícuota se determina la suma de calcio y magnesio, en medio amoniacal, con EDTA y eriocromo como indicador. Sobre otra se valora el calcio en medio hidróxido de sodio con EDTA y murexida como indicador. El dato de magnesio se obtiene por diferencia entre las dos titulaciones. Esta forma de dosar magnesio, es analíticamente incorrecta dado que siendo el valor promedio de calcio (expresado CaO) del orden del 63% y al de magnesio (expresado en MgO) en general no mayor del 2% se está dando por diferencia una fracción muy pequeña de la suma. Dicho de otra forma, un error absoluto poco significativo en la determinación del calcio (o de la suma) puede alterar grandemente el dato de magnesio. En cambio la técnica que se propone en el siguiente trabajo, si bien aprovecha propiedades conocidas de complejantes comunes, tiene la particularidad de utilizar tales propiedades para determinar directa y separadamente tanto el calcio como el magnesio. Por otra parte el tiempo total que insume la valoración de los citados elementos oscila entre 20 y 30 minutos, lo cual lo hace sumamente práctico debido a su celeridad.

Los fundamentos teóricos sobre los que se basa el trabajo son:

1. Los complejos que forma la tri-etanol-amina con el hierro y el aluminio son mucho más estable que los que forma

el EDTA.

2. El calcio forma complejos estables con el EDTA en medio hidróxido de sodio y el magnesio no forma complejo en este medio.

De lo cual se supuso que tratando un cemento portland con EDTA, hidróxido de sodio y tri-etanol-amina, se obtendría una disolución total de la muestra; por otra parte, dado que el hierro, aluminio y magnesio, de acuerdo a lo dicho no interferirían, se podría determinar el calcio valorando el exceso de EDTA. Además, el magnesio, que en esta etapa quedaría como hidróxido de magnesio insoluble se puede separar por filtración y luego valorarlo con EDTA.

ENSAYOS PRELIMINARES

En esta fase del trabajo se trató de determinar el grado de interferencia de cada uno de los cationes presentes en un cemento, como también el grado de precisión y exactitud de los análisis de calcio y magnesio.

La composición de las muestras sintéticas ensayadas y los resultados obtenidos se detallan en la Tabla I.

DETERMINACION CUANTITATIVA DE CALCIO Y MAGNESIO EN CEMENTO PORTLAND

Se analizaron por el método A.S.T.M. y por la técnica propuesta en el presente trabajo, una serie de muestras de cemento pórtland. Comparándose luego los resultados obtenidos en cada caso.

1. Parte Experimental

Reactivos empleados

1. Solución de EDTA 0,1000 M. (Sal disódica del ácido etilén-diamino-tetraacético).
2. Solución de EDTA 0,0100 M.
3. Solución de cloruro de calcio 0,1000 M.

4. Solución de cloruro de magnesio 0,0100 M.
5. Solución acuosa de tri-etanol-amina al 50% (1+1).
6. Solución de hidróxido de sodio 2 M.
7. Solución de ácido clorhídrico 50% en agua (1+1).
8. Solución de amoníaco 50% en agua (1+1).
9. Dispersión sólida de murexida al 0,2% en cloruro de potasio.
10. Dispersión sólida de eriocromo al 2% en cloruro de potasio.

2. Técnicas

a) Determinación de calcio

Colocar 0,300 g de muestra en un vaso de 250 ml., agregar 3,0 ml. (a) de ácido clorhídrico 50% y atacar, luego agregar 6,0 ml. de tri-etanol-amina al 50%, 20 ml. de HONa 2N, 50,0 ml. de EDTA 0,1000 M; calentar a ebullición 2 minutos, enfriar, agregar una pizca de murexida y retornar con cloruro de calcio 0,1000 M (b).

Cálculo:

$$\text{CaO \%} = (V_E M_E - V_{Ca} M_{Ca}) \cdot 0,056 \cdot \frac{100}{P}$$

donde:

V_E y M_E son el volumen y la molaridad del EDTA, respectivamente.

V_{Ca} y M_{Ca} son el volumen y la molaridad del cloruro de calcio.

P es la pesada de muestra.

b) Determinación de magnesio

Luego de titular el calcio, agregar un poco de pulpa de papel (neutralizada con HONa), calentar a ebullición 2 minutos, enfriar aproximadamente 70-80 C, filtrar por papel de voro medio, lavar unas cinco veces con hidróxido de sodio 0,2N. Disolver al residuo, en el filtro, con una solución caliente formada por 1 ml. de HCl, (1+1) y 25 ml. de agua, luego lavar con otros 25 ml. de agua destilada. Calentar al filtrado a ebullición, agregar 2,0 ml. de amoníaco (1+1), una pizca de eriocromo y EDTA 0,0100 M hasta viraje y 5 ml. en exceso, calentar nuevamente a ebullición, agregar 0,5 ml.

TABLA I
ENSAYOS REALIZADOS SOBRE MUESTRAS SINTÉTICAS
APLICANDO LAS TÉCNICAS PROPUESTAS EN EL PRESENTE TRABAJO

Muestra nº	Composición de la muestra	OCa agregado (mg)	OCa hallado (mg)	Observaciones sobre calcio	OMg agregado (mg)	OMg hallado (mg)	Observaciones sobre magnesio
1	CaO % = 100,0	300,0	300,2		0,00	0,00	
		300,0	299,3	$\bar{x} = 299,88$	0,00	0,00	$\bar{x} = -$
		300,0	299,7	$d \% = 0,04$	0,00	0,00	$d \% = -$
		300,0	300,3	$E \% = 0,04$	0,00	0,00	$E \% = -$
2	MgO % = 100,0	0,0	0,0		300,0	300,3	
		0,0	0,0	$\bar{x} = -$	300,0	300,1	$\bar{x} = 299,98$
		0,0	0,0	$d \% = -$	300,0	299,7	$d \% = 0,08$
		0,0	0,0	$E \% = -$	300,0	299,8	$E \% = 0,01$
3	CaO % = 25,0	75,0	74,8		75,0	75,1	
	MgO % = 25,0	75,0	75,1	$\bar{x} = 74,95$	75,0	75,2	$\bar{x} = 75,05$
	Fe ₂ O ₃ % = 25,0	75,0	75,0	$d \% = 0,13$	75,0	74,9	$d \% = 0,13$
	Al ₂ O ₃ % = 25,0	75,0	74,9	$E \% = 0,07$	75,0	75,0	$E \% = 0,07$
4	CaO % = 65,0	195,0	194,6		45,0	45,1	
	MgO % = 15,0	195,0	194,8	$\bar{x} = 194,93$	45,0	45,1	$\bar{x} = 45,03$
	Fe ₂ O ₃ % = 10,0	195,0	195,2	$d \% = 0,12$	45,0	44,9	$d \% = 0,17$
	Al ₂ O ₃ % = 10,0	195,0	195,1	$E \% = 0,04$	45,0	45,0	$E \% = 0,02$
5	CaO % = 60,0	180,0	180,2		0,30	0,31	
	MgO % = 0,10	180,0	180,4	$\bar{x} = 180,05$	0,30	0,29	$\bar{x} = 0,298$
	Fe ₂ O ₃ % = 20,0	180,0	180,0	$d \% = 0,14$	0,30	0,29	$d \% = 2,5$
	Al ₂ O ₃ % = 20,0	180,0	179,6	$E \% = 0,03$	0,30	0,30	$E \% = 0,67$

Aclaración:

$$\begin{aligned} \bar{x} & \text{ es el valor promedio} \\ d\% & \text{ es el desvío medio por ciento} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(\bar{x} - x_i)}{\bar{x}} = \\ & = \text{precisión por ciento} \end{aligned}$$

$$E\% = \frac{\text{Valor real} - \text{Valor medio}}{\text{Valor medio}} \cdot 100 = \text{Exactitud por ciento}$$

$$\text{Precisión media } \% = 0,45$$

$$\text{Exactitud media } \% = 0,13$$

De estos resultados se infiere que la precisión y exactitud son buenas.

de NH_3 , (1+1) (c) y retornar con cloruro de magnesio 0,0100 M (d).

$$\text{MgO } \% = (V_E M_E - V_{\text{Mg}} M_{\text{Mg}}) 0,040 \cdot \frac{100}{P}$$

donde:

V_E y M_E son respectivamente el volumen y la molaridad del EDTA.

V_{Mg} y M_{Mg} son el volumen y la molaridad del magnesio.
 P es la pesada.

Corresponde hacer notar:

a) La muestra se ataca perfectamente con HONa , tri-etanol-amina y EDTA a ebullición, al cabo de 15 minutos. Pero se hace el ataque con ácido clorhídrico para acelerar la disolución (en este caso el tiempo insumido es de 2 a 3 minutos).

b) Para valorar el cloruro de calcio, se agregan en vaso de precipitado de 250 ml. todos los reactivos para la determinación de calcio en la muestra de cemento pórtland (en el agregado por supuesto de la muestra) y se siguen los pasos de la citada técnica.

c) Es necesario un nuevo calentamiento, si la solución se ha enfriado, durante el agregado de EDTA, el nuevo agregado de amoníaco es para reponer el que se hubiera perdido al calentar.

d) El magnesio se valora con EDTA a $\text{pH} = 10$, utilizando ericromo.

3. Resultados Obtenidos

Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla II.

Método A.S.T.M.

Precisión media para calcio = 0,08%

Precisión media para magnesio = 1,75%

Método Propuesto

Precisión media para calcio = 0,06%

Precisión media para magnesio = 3,04%

TABLA II

Muestra nº	METODO A.S.T.M.			METODO PROPUESTO		
	Calcio en CaO %	Magnesio en MgO %	Observaciones	Calcio en CaO %	Magnesio en MgO %	Observaciones
1			<u>CaO:</u>			<u>CaO:</u>
	64,28	0,10	$\bar{x} = 64,39$	64,32	0,09	$\bar{x} = 64,34$
	64,35	0,09	d % = 0,18	64,30	0,09	d % = 0,05
			<u>MgO:</u>			<u>MgO:</u>
	64,62	0,09	$\bar{x} = 0,095$	64,40	0,09	$\bar{x} = 0,095$
	64,30	0,10	d % = 5,00	64,35	0,11	d % = 7,90
2			<u>CaO:</u>			<u>CaO:</u>
	63,50	0,43	$\bar{x} = 63,43$	63,42	0,40	$\bar{x} = 63,42$
	63,40	0,40	d % = 0,06	63,45	0,41	d % = 0,02
			<u>MgO:</u>			<u>MgO:</u>
	63,42	0,40	$\bar{x} = 0,40$	63,42	0,42	$\bar{x} = 0,41$
	63,38	0,39	d % = 3,13	63,40	0,41	d % = 1,25
3			<u>CaO:</u>			<u>CaO:</u>
	65,00	1,12	$\bar{x} = 64,95$	64,94	1,10	$\bar{x} = 64,94$
	64,95	1,08	d % = 0,05	64,94	1,10	d % = 0,03
			<u>MgO:</u>			<u>MgO:</u>
	64,90	1,09	$\bar{x} = 1,10$	64,90	1,09	$\bar{x} = 1,09$
	64,93	1,10	d % = 0,30	64,98	1,07	d % = 0,92
4			<u>CaO:</u>			<u>CaO:</u>
	62,75	4,30	$\bar{x} = 62,71$	62,60	4,22	$\bar{x} = 62,68$
	62,68	4,25	d % = 0,04	62,70	4,25	d % = 0,06
			<u>MgO:</u>			<u>MgO:</u>
	62,69	4,28	$\bar{x} = 4,27$	62,72	4,27	$\bar{x} = 4,25$
	62,70	4,25	d % = 0,47	62,70	4,25	d % = 0,30
5			<u>CaO:</u>			<u>CaO:</u>
	National Bureau		-	64,20	1,42	$\bar{x} = 64,23$
	of Standards,			64,18	1,45	d % = 0,06
	con:					
	CaO % = 64,26			64,30	1,40	$\bar{x} = 1,41$
	MgO % = 1,59			64,25	1,37	d % = 1,78
				Método A.S.T.M.	Método propuesto	
Precisión media para calcio, %:				0,08	0,06	
Precisión media para magnesio, %:				1,75	3,04	

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De la Tabla II se desprende que los valores obtenidos por el método propuesto concuerdan muy bien. Por otra parte la precisión es semejante.

CONCLUSIONES

Adoptando la técnica propuesta se obtienen resultados semejantes a los del método A.S.T.M. con la ventaja de que, sin desmedro de la exactitud, se acelera enormemente el análisis. El tiempo insumido en las técnicas es como se ha dicho unas 20 horas para el método A.S.T.M. y entre 20 y 30 minutos para el propuesto.

BIBLIOGRAFIA

1. A.S.T.M. parte 3 - año 1952.
2. Norma I.R.A.M. número 1504.
3. The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid, por F. Welcher. Editor Labor - año 1961.
4. Métodos de análisis Químico Industrial - por Berl-Luge D'Ans - Tomo III - Editor Labor - año 1946.
5. Organic Analytical Reagents - por F. Welcher - Tomo I, II, III y IV - Editor Van Nostrand - año 1948.
6. Utilization de la complexométrie dans l'analyse del Cement - por L. Burglen at P. Lenguet - Publication technique número 172 - 604 - 605 - 606 - enero a marzo de 1966.